

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-162306

(43)Date of publication of application : 05.06.1992

(51)Int.Cl.

H01B 5/14

C08K 3/32

H01B 1/06

H01M 6/18

(21)Application number : 02-287822 (71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>

(22)Date of filing : 25.10.1990 (72)Inventor : MASASHIRO TAKAHISA
OTSUKA HIDEAKI
YAMAMOTO JUNICHI

(54) LITHIUM ION CONDUCTIVE SOLID ELECTROLYTIC SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To make a sheet thin, to improve its productivity, uniformity and chemical stability and increase lithium ion conductivity at a room temperature by giving a sheet shape to a mixture of a specific $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{--xMxP}_3\text{O}_{12}$ system solid electrolytic powder dispersed in high polymer electrolytic.

CONSTITUTION: A mixture of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{--xMxP}_3\text{O}_{12}$ (M represents a trivalent metal element of $0 < x < 1.0$)-based solid electrolytic powder dispersed in high polymer electrolyte is formed into a sheet shape. And in order to obtain high conductivity of lithium ion at room temperature, it is preferable that M is Al, Sc, Cr or In. Thereby, it is feasible to make thin and productivity, uniformity and chemical stability are made better, and lithium ion conductivity is high at room temperature, and the transport number of lithium ion is increased.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

⑫ 公開特許公報(A) 平4-162306

⑥ Int. Cl.⁵

H 01 B 5/14
C 08 K 3/32
H 01 B 1/06
H 01 M 6/18

識別記号

KAG

庁内整理番号

Z 7244-5G
A 7167-4J
A 7244-5G
A 8222-4K

⑬ 公開 平成4年(1992)6月5日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 リチウムイオン導電性固体電解質シート

⑮ 特 願 平2-287822

⑯ 出 願 平2(1990)10月25日

⑰ 発 明 者 正 代 尊 久 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑱ 発 明 者 大 塚 秀 昭 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑲ 発 明 者 山 本 準 一 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑳ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号
㉑ 代 理 人 弁理士 雨宮 正季

明細書

1. 発明の名称

リチウムイオン導電性固体電解質シート

2. 特許請求の範囲

(1) $Li_{1+x}Ti_2-xMxP_3O_{12}$ (ただし、Mは3価の金属元素、 $0 < x < 1.0$) 系固体電解質粉を高分子固体電解質中に分散させた混合物をシート状に成形したことを特徴とするリチウムイオン導電性固体電解質シート。

(2) $Li_{1+2x}Ti_2-xMxP_3O_{12}$ (ただし、Mは2価の金属元素、 $0 < x < 0.6$) 系固体電解質粉を高分子固体電解質中に分散させた混合物をシート状に成形したことを特徴とするリチウムイオン導電性固体電解質シート。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はリチウムイオン導電性固体電解質シ

トに関し、さらに詳しくは固体電池、固体電気二重層キャパシタ、固体エレクトロクロミック表示素子等に利用されるリチウムイオン導電性固体電解質シートに関する。

(従来技術)

負極活物質としてリチウムを用い、電解質としてリチウムイオン導電性の固体電解質を用いたリチウム固体電池は、高エネルギー密度であり、液漏れがないため信頼性・安全性が高く、さらに電池材料がすべて固体であるため小型および薄型にできる等の点で、非常に利点が多い。

このような固体電池への応用を目的として、室温で高いリチウムイオン導電性を有する固体電解質材料の開発が望まれている。しかし、現在までのところ、リチウムイオン導電性固体電解質材料は、通常の電解液に比べて抵抗が大きいため固体電解質材料を薄型化する必要がある。

上述のようなリチウムイオン導電性固体電解質材料としては、 Li_3N 、 $LiAl_2SiO_4$ 、

$\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 等の無機固体電解質およびポリエチレンオキサイドにリチウム塩を溶解させた高分子固体電解質が知られている。

(発明が解決する問題点)

しかしながら、上述のリチウムイオン導電性固体電解質材料のうち、 Li_3N は分解電圧が低い、 LiAlSiO_4 は室温での導電率が小さいという問題がある。

また、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{P}_3\text{O}_{12}$ は室温での導電率が高いが、電解質粉末を高圧プレスによりペレット化する必要があり、得られるペレットも硬くて脆いため、薄型化が困難であり、生産性、均一性等に劣る問題がある。

一方、ポリエチレンオキサイドにリチウム塩を溶解させた高分子固体電解質等は、薄型化は可能であるが、導電率が室温で十分に大きくないという問題がある。

3

3価の金属元素、 $0 < x < 1.0$)系固体電解質粉あるいは $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ (ただし、Mは2価の金属元素、 $0 < x < 0.6$)系固体電解質粉が好ましく、室温で高いリチウムイオン導電性を得るためには、Mが3価の場合、 $\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Cr}$ または In が好ましく、Mが2価の場合、 $\text{M} = \text{Ca}$ または Pb が好ましいが、もちろん、これらの金属元素に限定されるものではない。これらの固体電解質粉の粒径は特に限定されるものでないが、高分子固体電解質との混合のしやすさやシートの機械的強度等の点から、粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。

また、xの範囲は、Mが3価の場合 $x \leq 1.0$ 以上において、Mが2価の場合 $x \leq 0.6$ 以上において、両方とも抵抗値が著しく大きくなってしまふ。

本発明の用いられる高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリシロキサン、ポリフォスファゼン等の高分子と、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、

5

(発明の目的)

本発明は上述の問題点に鑑みなされたもので、薄型化が可能で、生産性、均一性、および化学的安定性に優れ、かつ室温でリチウムイオン導電性が高く、リチウムイオンの輸率が大きいリチウムイオン導電性固体電解質シートを提供することを目的としている。

(問題点を解決するための手段)

上記問題点を解決するため、本発明によるリチウムイオン導電性固体電解質シートは、

$\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ (ただし、Mは3価の金属元素、 $0 < x < 1.0$)系固体電解質粉あるいは $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ (ただし、Mは2価の金属元素、 $0 < x < 0.6$)系固体電解質粉を高分子固体電解質中に分散させた混合物をシート状に成形したことを特徴とするものである。

本発明に用いられる無機固体電解質粉は、

$\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ (ただし、Mは

4

LiSCN 、 LiCF_3SO_3 等のリチウム塩と組み合わせた高分子電解質が好ましい。

本発明に用いられる前記無機固体電解質粉と前記高分子固体電解質との混合物は、高分子固体電解質中の無機固体電解質粉の重量分率が $10 \sim 80\%$ が好ましく、より好ましくは $20 \sim 60\%$ である。無機固体電解質粉の重量分率が 10% 未満の場合は、イオン導電率が 5×10^{-7} (S/cm)以下となり実用に適さず、また重量分率が 80% を超える場合は、得られる固体電解質シートの機械的強度が保持できず、実用に適さない。

前記混合物を得る方法としては、例えば高分子固体電解質を溶剤に溶解させた後、無機固体電解質粉をボールミル等で混練する方法が挙げられる。この場合に用いられる溶剤としては、アセトニトリル、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、トリクレン等の無機固体電解質粉と反応しないニトリル系溶剤、飽和炭化水素

6

系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、ハロゲン化炭化水素系溶剤、エステル系溶剤が挙げられる。

本発明のリチウムイオン導電性固体電解質シートは、前記のようにして得られる溶剤を含んだスラリをシート状にして成形して得られる。シート状に成形する方法は特に限定されないが、ドクターブレードやスクリーン印刷法等の塗布法が好ましく、スラリを基板に塗布、乾燥することによって、固体電解質シートを得ることができる。この方法によれば、極めて厚み精度の優れた、大面積のリチウムイオン導電性固体電解質シートを容易に、連続的に作製することができる。

本発明のリチウムイオン導電性固体電解質シートの膜厚は、30～200 μm が好ましく、30 μm 未満ではシートの機械的強度を保持することができず、200 μm を越えるとシートの抵抗が大きくなり実用に適さない。

(実施例)

以下、本発明を実施例により説明するが、本発

7

十分混合し、高分子固体電解質溶液を得た。

この高分子固体電解質溶液に、上記で得られた $\text{Li}_{1.7}\text{Ti}_{1.3}\text{Cr}_{0.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 粉末を加えて十分混合し、固形分濃度が5～10重量%になるようにアセトニトリルの濃度を調整し、スラリを作製した。このとき、無機固体電解質の混合比は高分子電解質に対して70重量%になるようにした。このスラリをガラス基板あるいはステンレス基板の上に、ドクターブレードやスクリーン印刷法等の塗布法を用いて塗布、乾燥することによって、膜厚30 μm の固体電解質シートを作製した。

(実施例2)

$\text{Li}_{1.7}\text{Ti}_{1.3}\text{Cr}_{0.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$ を無機固体電解質として、高分子固体電解質として、 $(\text{PEO})_8-\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (PE)を用いて実施例1と同様に膜厚150 μm の固体電解質シートを作成した。

9

明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1)

市販特級試薬の Li_2CO_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を原料とし、これらの原料を $\text{Li}_{1.7}\text{Ti}_{1.3}\text{Cr}_{0.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$ になるように、所定量を秤量し、十分混合した後、これらをアルミナるつぼに移して、800℃で24時間、大気中で、電気炉を用いて仮焼した。その後、生成物を電気炉より取り出し、乳鉢を用いて粉碎した後、この粉末をさらに1100℃で4時間、大気中で、電気炉を用いて焼成した。その後、この焼成物を乳鉢を用いて粉碎し、粒径1～10 μm の $\text{Li}_{1.7}\text{Ti}_{1.3}\text{Cr}_{0.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 粉末を得た。

次に、ポリエチレンオキサ이드(PEO：平均分子量 5×10^6)と LiCF_3SO_3 を $(\text{PEO})_8-\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ になるように、所定量を秤量し、アセトニトリル中に溶解させ、

8

(実施例3)

実施例1と同様の成分で合成した

$\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ を無機固体電解質として用いた以外は実施例1と同様にして固体電解質シートを作製した。膜厚は150 μm であった。

(実施例4)

実施例1と同様の成分で合成した

$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ を無機固体電解質として用いた以外は実施例1と同様にして固体電解質シートを作製した。膜厚は30 μm であった。

(実施例5)

出発原料の Cr_2O_3 を Sc_2O_3 に置き換えて合成した $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ を無機固体電解質として用いた以外は実施例1と同様にして固体電解質シートを作製した。膜厚は30 μm であった。

10

(実施例6)

出発原料の Cr_2O_3 を Al_2O_3 に置き換えて合成した $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{P}_3\text{O}_{12}$ を無機固体電解質として用いた以外は実施例1と同様にして固体電解質シートを作製した。膜厚は $30\mu\text{m}$ であった。

(実施例7)

出発原料の Cr_2O_3 を In_2O_3 に置き換えて合成した $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{P}_3\text{O}_{12}$ を無機固体電解質として用いた以外は実施例1と同様にして固体電解質シートを作製した。膜厚は $30\mu\text{m}$ であった。

(実施例8)

出発原料の Cr_2O_3 を CaO に置き換えて合成した $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ を無機固体電解質として用いた以外は実施例1と同様にして固体電解質シートを作製した。膜厚は $30\mu\text{m}$ であった。

11

にして固体電解質シートを作製した。膜厚は $30\mu\text{m}$ であった。

(比較例1)

市販特級試薬の Li_2CO_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 及び Cr_2O_3 を原料とし、これらの原料を $\text{Li}_{1.7}\text{Ti}_{1.3}\text{Cr}_{0.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$ になるように、所定量を秤量し、十分混合した後、これらをアルミナるつぼに移して、 800°C で24時間、大気中で、電気炉を用いて仮焼した。その後、生成物を電気炉より取り出し、乳鉢を用いて粉碎した後、この粉末を $1\sim 2\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で円盤状に成型し、 1100°C で4時間、大気中で電気炉を用いて焼成し、直径 15mm 、厚さ 1mm の $\text{Li}_{1.7}\text{Ti}_{1.3}\text{Cr}_{0.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 焼結体を作製した。

(比較例2)

出発原料の Cr_2O_3 を Sc_2O_3 に置き換えて、比較例1と同様に、

13

μm であった。

(実施例9)

$\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ を無機固体電解質として、高分子固体電解質の高分子として $(\text{PEO})_8-\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (PE)を用いて実施例1と同様に膜厚 $60\mu\text{m}$ の固体電解質シートを作成した。

(実施例10)

出発原料の Cr_2O_3 を CaO に置き換えて合成した $\text{Li}_{1.8}\text{Ti}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{P}_3\text{O}_{12}$ を無機固体電解質として用いた以外は実施例1と同様にして固体電解質シートを作製した。膜厚は $30\mu\text{m}$ であった。

(実施例11)

出発原料の Cr_2O_3 を PbO に置き換えて合成した $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ を無機固体電解質として用いた以外は実施例1と同様

12

$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Sc}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 焼結体を作製した。膜厚は 1mm であった。

(比較例3)

出発原料の Cr_2O_3 を Al_2O_3 に置き換えて、比較例1と同様に、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 焼結体を作製した。膜厚は 1mm であった。

(比較例4)

出発原料の Cr_2O_3 を CaO に置き換えて、比較例1と同様に、 $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 焼結体を作製した。膜厚は 1mm であった。

(比較例5)

ポリエチレンオキサイド(PEO:平均分子量 5×10^6)と LiCF_3SO_3 を $(\text{PEO})_8-\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ になるように、所定量を秤量し、固形分濃度が5重量%になるよ

14

うにアセトニトリルの濃度を調整し、十分混合し、高分子固体電解質溶液を得た。この高分子固体電解質溶液をガラス基板あるいはステンレス基板の上に、ドクターブレードやスクリーン印刷法等の塗布法を用いて塗布、乾燥することによって、膜厚 $30\mu\text{m}$ の固体電解質シートを作製した。

実施例 1～4、比較例 1～5 で得られた固体電解質シート、無機固体電解質および高分子固体電解質の抵抗は、交流二端子法を用いて、周波数を $15\text{Hz} \sim 13\text{MHz}$ まで掃引し、複素アドミタンス法により求めた。またリチウムイオンの輸率は直流法を用いて電子導電率を測定し、全導電率と電子導電率の比から算出した。いずれの試料においても電極には銀を用い、電極の面積は等しくなるようにした。

表にこれらリチウムイオン導電性固体電解質の膜厚（厚み）ならびに室温における抵抗を示す。固体電解質の抵抗値は $300 \sim 10000\Omega$ 程度あれば実用上差し支えない。本発明はこの範囲の抵抗値を維持した状態で、膜厚を $30\mu\text{m}$ 程度ま

で薄膜化できたものである。また本発明における固体電解質シートの電子輸率は全て 1×10^{-5} 以下であり、リチウムイオンの輸率は、非常に大きいことがわかった。

（以下余白）

15

表

	材料	膜厚 (μm)	抵抗値 (Ω) 25°C
実施例	1 $\text{Li}_{1.7}\text{Ti}_{1.3}\text{Cr}_{0.7}\text{P}_3\text{O}_{12} + \text{PE}$	30	380
	2 $\text{Li}_{1.7}\text{Ti}_{1.3}\text{Cr}_{0.7}\text{P}_3\text{O}_{12} + \text{PE}$	150	1900
	3 $\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{P}_3\text{O}_{12} + \text{PE}$	30	3200
	4 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12} + \text{PE}$	30	8600
	5 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Sc}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12} + \text{PE}$	30	780
	6 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{P}_3\text{O}_{12} + \text{PE}$	30	740
	7 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{P}_3\text{O}_{12} + \text{PE}$	30	500
	8 $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12} + \text{PE}$	30	4300
	9 $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12} + \text{PE}$	60	8600
	10 $\text{Li}_{1.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Ca}_{0.4}\text{P}_3\text{O}_{12} + \text{PE}$	30	8000
	11 $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12} + \text{PE}$	30	10000
比較例	1 $\text{Li}_{1.7}\text{Ti}_{1.3}\text{Cr}_{0.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$	1000	500
	2 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Sc}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$	1000	3300
	3 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{P}_3\text{O}_{12}$	1000	3300
	4 $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$	1000	20000
	5 $(\text{PEO})_8\text{-LiCF}_3\text{SO}_3$	30	30000

PE: 高分子電解質 $(\text{PEO})_8\text{-LiCF}_3\text{SO}_3$

17

16

（発明の効果）

以上説明したように、本発明によるリチウムイオン導電性固体電解質シートは、薄型化が可能で、生産性、均一性、および化学的安定性に優れ、かつ室温でリチウムイオン導電性が高く、リチウムイオンの輸率が大きいという特徴を有している。したがって、このリチウムイオン導電性固体電解質シートを、固体電池、固体電気二重層キャパシタ、固体エレクトロクロミック表示素子などの固体電気化学素子に用いることにより、特性改善が達成できる利点がある。

出願人代理人 雨宮 正季

18